

# La Fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas procedentes de escombreras de carbón

**M<sup>a</sup> Jesús García\*, Ignacio Da Riva\*, Laureano Canoira\*, Juan F. Llamas\*,  
M<sup>a</sup> Aránzazu Díaz\*\*, José E. Ortiz\*\*, Trinidad de Torres\*\*, José L. R. Gallego\*\*\***

*\* Departamento de Ingeniería Química y Combustibles. Universidad Politécnica de Madrid.*

*\*\* Departamento de Ingeniería Geológica. Universidad Politécnica de Madrid.*

*\*\*\* Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo.*

## Introducción

La producción de los estériles de carbón en España rondó, durante la década de los 80, los 5 millones de toneladas. La mayor parte de estos estériles se han almacenado en escombreras, lo que plantea importantes problemas tanto desde el punto de vista económico (costes de almacenamiento y ocupación de terrenos) como desde el medioambiental (alteración del paisaje y contaminación).

La calidad del agua a largo plazo continúa siendo la causa de mayor preocupación en la minería de carbón. Este problema de contaminación de las aguas puede afectar a áreas situadas a considerable distancia de la fuente de contaminación, dando lugar a la contaminación de fuentes de suministro de agua, así como de los ecosistemas acuáticos. Existen estudios que demuestran que las escombreras de carbón pueden convertirse en una fuente a largo plazo de contaminación de agua subterránea que puede durar décadas y aumentar con el tiempo. Hasta hoy, la mayor parte de los estudios realizados sobre los lixiviados de las pilas de almacenamiento de carbón se han centrado en los contaminantes inorgánicos. Dentro de los compuestos orgánicos detectados se incluyen los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), que pueden incorporarse a las aguas superficiales o subterráneas, con el consiguiente riesgo de producción de efectos carcinogénicos y mutagénicos tanto para los organismos acuáticos como para las poblaciones humanas que utilicen estas aguas.

Entre las posibilidades para el tratamiento de las aguas superficiales que atraviesan las escombreras de carbón se encuentra la fotodegradación. La ventaja de esta técnica, dado que las escombreras de carbón no reportan ningún beneficio económico, es que se trata de un sistema pasivo con un coste inicial muy bajo y un mantenimiento prácticamente nulo.

## Fotodegradación: Fundamentos y aplicaciones

La fotodegradación agrupa aquellas tecnologías que se basan en la destrucción fotocatalítica de los contaminantes orgánicos. El objetivo de la fotodegradación consiste en transformar cuantitativamente la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, logrando así la mineralización completa de los contaminantes orgánicos.

La primera publicación sobre fotodegradación de contaminantes en aguas se realizó en 1976. Desde entonces se ha aplicado para la destrucción de compuestos orgánicos peligrosos y no biodegradables como fenoles, compuestos orgánicos clorados, diversos productos farmacéuticos, plaguicidas... La Plataforma Solar de Almería del CIEMAT es el mayor centro de investigación, desarrollo y ensayos de Europa dedicado a las tecnologías solares de concentración. La primera aplicación industrial experimental está situada en Arganda del Rey y consiste en una planta de fotodegradación de aguas contaminadas con cianuros procedentes de empresas del sector de recubrimientos metálicos.

Las ventajas de esta tecnología son fundamentalmente tres:

- La fuente de alimentación es la energía solar.

- o Se produce una destrucción total del contaminante orgánico (se evita el problema de tratamiento de residuos).
- o Se emplea básicamente el dióxido de titanio como catalizador que es una sustancia barata y no tóxica (e incluso biocompatible).

En cuanto a sus **limitaciones** podemos destacar:

- o Es un procedimiento relativamente lento.
- o Se encarece cuando se usan lámparas ultravioleta como fuente de luz.
- o No es una alternativa cuando se trata de la desinfección de grandes volúmenes de agua (hasta 30 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>).

Por lo tanto, esta técnica es ideal para el caso que nos ocupa dado que los volúmenes de agua a tratar van a ser pequeños y con bajas concentraciones de PAHs. Se utilizará la energía solar como fuente de alimentación y dióxido de titanio como catalizador para tratar de degradar los PAHs presentes en aguas. El dióxido de titanio es un semiconductor que cuando es excitado con luz de suficiente energía (longitud de onda inferior a 385 nm), se van a crear pares electrón-hueco (produce electrones, e<sup>-</sup> en la banda de conducción y huecos positivos, h<sup>+</sup>, en la banda de valencia del semiconductor) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso de tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas.

## Materiales y equipos empleados

El ensayo destinado a estudiar la eficiencia de la fotodegradación de los PAHs presentes en el agua que atraviesa la escombrera de carbón se realizó en un reactor Batch cuyo diseño y el de los equipos auxiliares (figuras 1 y 2) consiste en los siguientes elementos:

1. Un reactor fotoquímico de 2 L con espacio para colocar la fuente de iluminación, rodeado de una camisa para refrigeración por agua.
2. Agitación mediante imán revestido de teflón (en el interior del reactor) y placa agitadora (debajo del reactor).
3. Un tubo de acero inoxidable de 1/8" por el que se introduce en aire necesario para la reacción, desde un compresor. El caudal de aire se controla mediante un controlador másico de flujo Brooks TR-50E.
4. Un termopar tipo K para medir la evolución de la temperatura.
5. Una lámpara halógena de wolframio (Philips Capsuleline Pro 100 W GY6.35 12 V CL1CT).
6. Catalizador. Se emplearon 75 anillos Raschig ( $\varnothing=7$  mm, h=8 mm) con TiO<sub>2</sub> soportado (ver figura 3), lo que equivale a una superficie catalítica de 0,0525 m<sup>2</sup> (siendo  $\varnothing$  el diámetro de los anillos y h la altura de los mismos).

Figura 1. Fotografía en detalle del reactor



Figura 2. Esquema del reactor

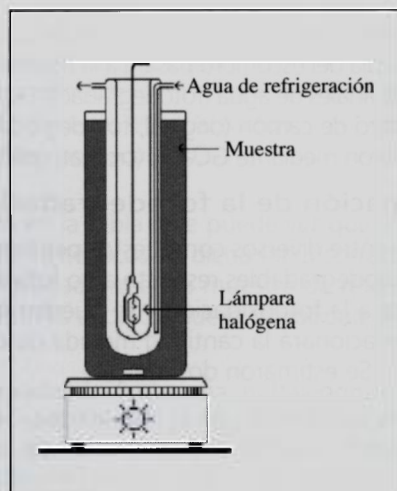


Figura 3. Catalizador de TiO<sub>2</sub> soportado sobre anillos Raschig.





### Preparación de la muestra a degradar

Se recogió una muestra de suelo de la escombrera Morgao (Asturias). Se trata de una escombrera de estériles de lavadero de carbón situada en la cuenca del arroyo de Morgao. Se pesaron 20 g (previamente secados al aire y machacados) y se añadieron a 2 L de agua ultrapura que se colocó en el interior del reactor (junto con los anillos Raschig y el imán para la agitación). Al mismo tiempo se pesaron otros 20 g de suelo de escombrera y se colocaron en 2 L de agua ultrapura en un recipiente que se mantuvo en oscuridad durante la duración de las experiencias (ver figura 4). Esta muestra que se mantuvo en oscuridad se utilizó como muestra de control para ver si las variaciones encontradas en la composición del agua de reactor procedían de la disolución de los compuestos del escombro del carbón o de a fotodegradación de la muestra. Se utilizó agua ultrapura para tratar de simular el agua dulce del arroyo que atraviesa la escombrera objeto de estudio. Al agua se le añadió cloruro de mercurio (0,02 % m/m) para evitar el crecimiento de algas y bacterias y, por lo tanto, la biodegradación de la muestra.

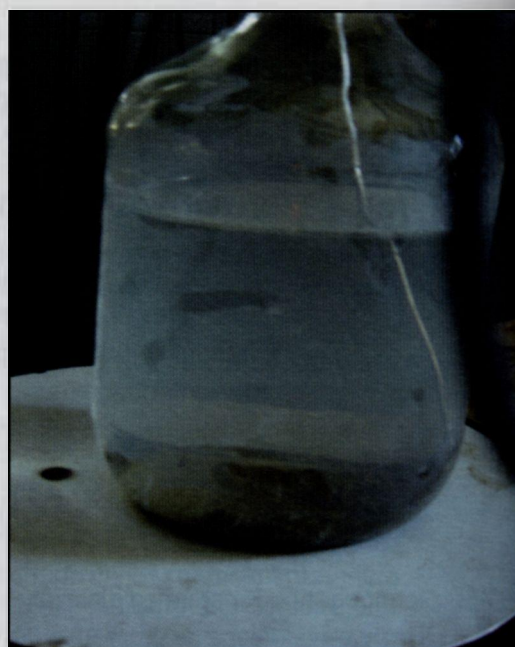
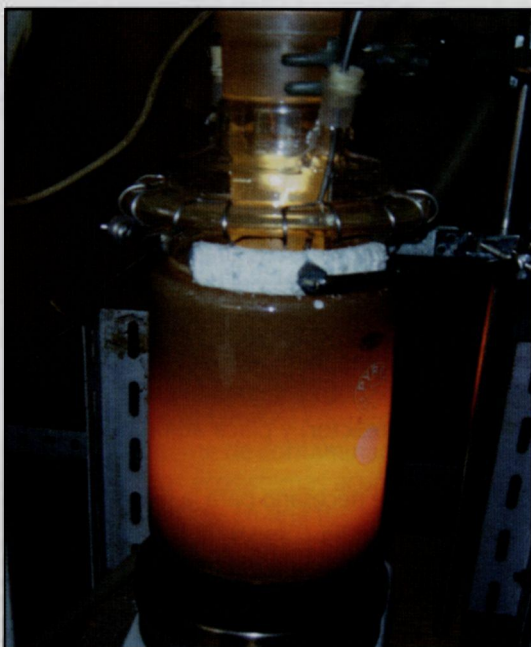


Figura 4. Fotografías del reactor y de la botella con escombro de carbón al inicio del experimento

Una vez preparadas las muestras, se hizo burbujear aire (6 LN/h) a través de la muestra objeto de estudio y se encendió la luz. Esta experiencia de fotodegradación duró once días. Mediante un temporizador se trataron de simular los ciclos día-noche de tal manera que cada 12 horas se encendía o apagaba la luz según procediera de forma automática.

Una vez finalizado el experimento se filtró el agua a través de un filtro de fibra de vidrio y un matraz kitasato para evitar que ninguna partícula del escombro pasara a la muestra final de agua que se iba a analizar. Finalmente se extrajeron las muestras finales de agua (fotodegradada y oscuridad) mediante SPE (extracción en fase sólida) y las muestras de escombro de carbón (original, fotodegradada y en oscuridad) mediante Soxhlet con limpieza en columna y se analizaron mediante GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas).

### Protocolo para la estimación de la fotodegradación

El análisis de las relaciones entre diversos compuestos permite obtener una medida cuantitativa de la abundancia de compuestos fotodegradables respecto a no fotodegradables. Los alcanos lineales de alto peso molecular son resistentes a la fotooxidación y se pueden identificar con suma facilidad mediante GC-MS. Por este motivo, se relacionará la cantidad medida de cada PAH en los cromatogramas con el total de alcanos de la muestra. Se estimaron dos índices:

1. Un índice para estimar la degradación en la fase acuosa. Se toma como referencia la muestra que no se ha fotodegradado y se obtiene una estimación de la fotodegradación para cada compuesto (en tanto por ciento) comparando los cocientes PAH/alcanos de la muestra de luz con los de la

muestra en oscuridad. Para cada PAH se obtendrá un porcentaje que irá de 0 (degradación nula) a 100 (degradación total).

2. Un índice para estimar la degradación para la mezcla de la fracción acuosa y la fracción sólida. Dicho índice está basado en dos balances de masa:
  - a. El total de alcanos en la muestra de escombros de carbón inicial ha de ser igual a la suma del total de alcanos de la fracción sólida y la fracción acuosa en la muestra fotodegradada (dado que los alcanos son resistentes a la fotodegradación) y ha de ser igual a la suma del total de alcanos de la fracción sólida y de la fracción acuosa de la muestra en oscuridad.
  - b. El total de PAHs en la muestra de carbón inicial ha de ser igual a la suma del total de PAHs de la fracción sólida y de la fracción acuosa de la muestra en oscuridad.

Se analizaron los 16 PAHs considerados como prioritarios por la US EPA y los derivados alquílicos de algunos de ellos. Además de analizarse individualmente, los compuestos cuyos picos se han identificado y medido se agruparán en familias atendiendo a los siguientes criterios:

- a. Una familia estará formada por un compuesto y sus derivados alquílicos correspondientes.
- b. Dos compuestos que presenten el mismo ión característico se agruparán en la misma familia, ya que suele tratarse de isómeros cuyos picos tienden a aparecer juntos en el cromatograma y cuya diferenciación resulta difícil cuando no imposible.

## Resultados obtenidos

### Resultados de la Fracción Acuosa Soluble

Compuesto	Degradación (%)
Naftaleno	100
C1-naftalenos	100
C2-naftalenos	83
C3-naftalenos	34
Naftalenos	92
C1-fluorenos	*
Fluorenos	*
Fenantreno/antraceno	*
C1-fenantrenos/antracenos	4
C2-fenantrenos/antracenos	41
Fenantrenos/antracenos	23
Fluoranteno	*
Pireno	*
Fluoranteno/pireno	*
Benzo[a]antraceno/Criseno	*
Benzo[b]fluoranteno/benzo[k]fluoranteno/benzo[a]pireno	*

Tabla 1. Índice de degradación de la fase acuosa de los PAHs del carbón  
(\*: por debajo del límite de detección en ambas fases acuosas).

A tenor de los resultados observados en la tabla 1 se puede ver que el proceso de fotodegradación ha alcanzado resultados satisfactorios. Los asteriscos en dicha tabla corresponden a compuestos que no se encontraron ni en la muestra fotodegradada ni en la muestra de referencia. En general, se trata de compuestos de peso molecular elevado. Esto es debido a que la solubilidad de los PAHs disminuye al aumentar el número de anillos bencénicos.

La aparición de productos de fotodegradación (indenona, naftalenona y antracenona) apoya los resultados de degradación de PAHs obtenidos. En la figura 5 puede observarse cómo el naftaleno ha sido degradado casi completamente (en negro, cromatograma de la muestra de referencia; en verde, cromatograma de la muestra fotodegradada).

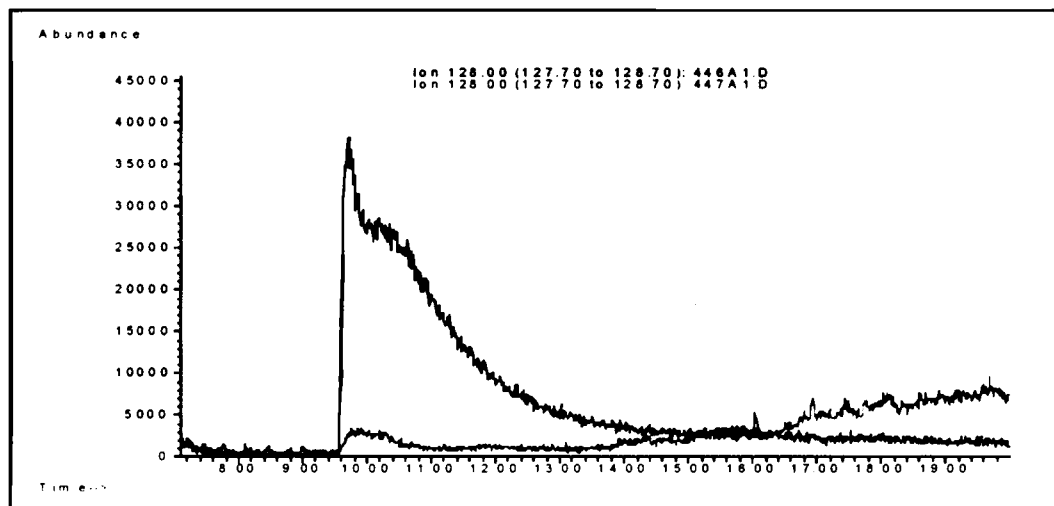


Figura 5. Cromatograma del ión 128 (naftaleno)

### Resultados de ambas fracciones: sólida y acuosa

En la tabla 2 se muestran los índices de degradación y solubilidad obtenidos. Hay que tener en cuenta que en la muestra fotodegradada no es que se haya solubilizado un 0 % de naftaleno, sino que todo el naftaleno solubilizado se ha fotodegradado (93%) por lo que no queda nada de naftaleno en la muestra acuosa fotodegradada.

Conviene observar que la mayor parte de los índices de fotodegradación obtenidos son positivos (a excepción de fluoranteno y pireno). En otros experimentos llevados a cabo con muestras de hidrocarburos (diésel, fuel ligero, fuel pesado del Prestige) se han obtenido resultados negativos que cabe achacar a dos causas:

1. Cuando hay poca abundancia de algunos PAHs, la señal del cromatograma da picos cuya integración no es precisa; al tener mucho ruido y superponerse con picos de otros compuestos, puede darse lugar a errores en la integración que se traduzcan en valores negativos.
2. Otra hipótesis sería que, al inicio de la fotodegradación, se produzcan fenómenos de fotólisis o ruptura de compuestos de mayor peso molecular, lo que provocaría un aumento de los PAHs para luego volver a disminuir a medida que se van fotodegradando. Este fenómeno ya ha sido observado en la biodegradación de PAHs.

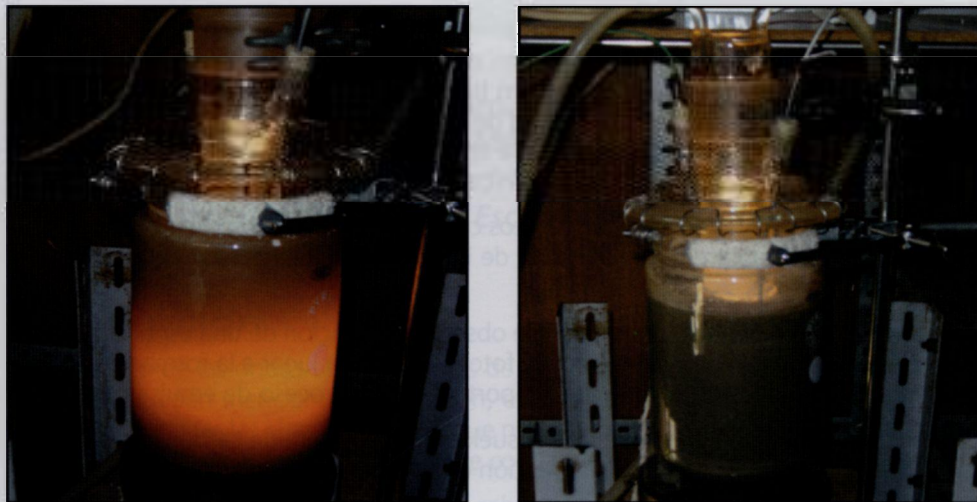
Compuesto	Degradación (%) (m. referencia)	Solubilidad (%) (m. fotodegrad)	Solubilidad (%)
Naftaleno	93	93	0
C1-naftalenos	14	9	0
C2-naftalenos	22	12	6
C3-naftalenos	1	13	17
Naftalenos	37	36	9
C1-fluorenos	30	0	0
Fluorenos	30	0	0
Fenantreno/antraceno	9	0	0
C1-fenantrenos/antracenos	5	11	22
C2-fenantrenos/antracenos	9	10	13
Fenantrenos/antracenos	8	7	12
Fluoranteno	-24	0	0
Pireno	-12	0	0
Fluoranteno/pireno	-17	0	0
Benzo[a]antraceno/Criseno	2	0	0
Benzo[b]fluoranteno/benzo[k]fluoranteno /benzo[a]pireno	10	0	0

Tabla 2. Índices de degradación y de solubilidad de los PAHs del escombro de carbón



## Cambios físico-químicos observados

En la parte de la izquierda de la figura 6 se observa la muestra (en suspensión debido a la agitación) en el primer día del ensayo mientras que en la derecha se observa la misma muestra once días después. Se puede observar que, al inicio de la experiencia el agua estaba más clara (se ve mejor el resplandor anaranjado debido a la luz situada en el interior del reactor) mientras que al final de la misma se ve el agua más turbia (impidiendo en este caso ver el resplandor de la luz).



*Figura 6. En la parte izquierda se muestra la mezcla de suelo de escombrera y agua el primer día de fotodegradación. En la parte derecha se observa la misma muestra once días después de comenzar con la experiencia de fotodegradación.*

En la figura 7 se puede observar en la parte izquierda cómo quedó la muestra de agua y suelo de escombrera una vez finalizada la experiencia de fotodegradación. Se observa la cantidad de sólidos en suspensión que tiene la muestra, así como una especie de espuma que quedó flotando en la superficie de la misma. Debido a la gran cantidad de sólidos en suspensión costó bastante esfuerzo el filtrar la muestra de agua. En la parte derecha de la figura 7 se observan las muestras de agua después de su filtrado. A la izquierda se encuentra la muestra del ensayo de fotodegradación y a la derecha la correspondiente al ensayo en oscuridad. Se aprecia también en este caso que la muestra de la izquierda tiene un color ligeramente más oscuro que la derecha debido probablemente a que tiene una mayor cantidad de compuestos disueltos.



*Figura 7. A la izquierda observamos la muestra de suelo de escombrera y agua al final de la experiencia de fotodegradación.. En la figura de la derecha observamos las muestras de agua una vez filtradas tras la experiencia de fotodegradación.*

## Conclusiones

- La degradación de PAHs alcanzada mediante el proceso de fotodegradación catalítica con  $\text{TiO}_2$  soportado como catalizador, permite obtener valores satisfactorios para la fracción acuosa soluble de las mezclas. Esto parece indicar que la fotodegradación se produce fundamentalmente en esta fase acuosa probablemente debido a que se encuentra más oxigenada y más en contacto con el dióxido de titanio. De hecho los valores más altos de fotodegradación de PAHs se obtienen para muestras que se hundieron en el reactor (escombros de carbón).
- Los PAHs tienen mayor tendencia a fotodegradarse que los PAHs alquilados respectivos; probablemente porque estos últimos tengan también mayor dificultad en disolverse. De hecho, parece que aquellos compuestos con mayor tendencia a solubilizarse también tiene mayores índices de fotodegradación. Por otro lado, y como es lógico, cuanto menor cantidad de PAHs haya en la muestra original, mayores índices de fotodegradación se obtendrán (se disolverá un porcentaje mayor de PAHs con respecto al contenido inicial).
- Los valores negativos encontrados se deben a compuestos con picos pequeños y mucho ruido y, también, a la posibilidad de que aparezcan mayor cantidad de PAHs debido a la fotólisis de compuestos de mayor tamaño molecular.
- En la muestra de escombros de carbón fotodegradado se observa la aparición de una especie de espuma que puede deberse a las arcillas presentes o a que la fotooxidación da lugar a la formación de productos superficialmente activos que juegan un papel importante en el proceso de emulsificación.
- Los valores de degradación de los PAHs presentes en el suelo de escombrera de carbón han sido muy buenos tanto para la fracción acuosa como para la fracción orgánica. Esto puede deberse fundamentalmente a dos razones:
  - o La menor cantidad de PAHs presentes en la muestra original y, por lo tanto, mayor cantidad relativa de PAHs disueltos.
  - o La muestra se encuentra en suspensión en el reactor debido a su densidad y a la agitación por lo que se encuentra sometida en mayor medida a la acción de los radicales hidroxilo que las muestras de hidrocarburos que se encuentran flotando sobre el agua. ■